



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication:

0 410 862 A1

(20)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90402108.6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C14C 1/02, C14C 1/08

(22) Date de dépôt: 23.07.90

(30) Priorité: 28.07.89 FR 8910195

(43) Date de publication de la demande:  
30.01.91 Bulletin 91/05

(84) Etats contractants désignés:  
AT DE ES FR GB GR IT NL SE

(71) Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

(72) Inventeur: Lemaire, Jacques  
7, rue Ambroise Paré  
F-95520 Osny(FR)  
Inventeur: Gavend, Gérard  
5, Rue Longefer  
F-69008 Lyon(FR)  
Inventeur: Vulliermet, Bernard  
25, rue de Montribloud  
F-69009 Lyon(FR)

(74) Mandataire: Esson, Jean-Pierre et al  
Rhône-Poulenc Interservices Service  
Brevets Chimie 25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

(54) Procédé de traitement de peaux, et peaux obtenues.

(57) La présente invention concerne un procédé pour le traitement antifongique et/ou antibactérien des peaux.  
Ce procédé consiste à traiter ces peaux avec un bain contenant un sel de lanthane ou de cérium, par exemple un acrylate de lanthane.

EP 0 410 862 A1

## PROCEDE DE TRAITEMENT DE PEAUX, ET PEAUX OBTENUES

La présente invention concerne un procédé de traitement de peaux et les peaux ainsi traitées.

Elle concerne plus particulièrement un traitement permettant d'assurer une meilleure conservation d'un point de vue biologique de celles-ci, notamment au cours du procédé d'élaboration de celles-ci avant ou après leur tannage.

5      Actuellement, les peaux sont généralement commercialisées sous différentes formes :

- à l'état brut (salé, saumuré, saïé - sec et frais, etc ...)
- à l'état picklé (traitement par une solution d'acide fort en présence de sel)
- à l'état prêtanné reversible (B.S.H. ou B.S.S., wet white, dry white, par exemple)
- à l'état tanné (par exemple par un traitement au chrome)

10     - à l'état semi-ouvré (appelé "stain")

- ou à l'état fini.

Ces peaux sont souvent transportées ou stockées dans des lieux non adaptés pour leur conservation, notamment les conditions d'humidité, de salubrité sont propices au développement d'une contamination bactérienne et/ou fongique des peaux. Les différentes solutions de traitement utilisées dans chaque étape 15 de l'élaboration d'une peau peuvent présenter une action antibactérienne ou antifongique. Toutefois, celle-ci n'est pas suffisante pour assurer une protection suffisante.

Pour cela, il a déjà été proposé d'utiliser des produits ou compositions comprenant des composés à action antifongique ou anti-bactérienne tel que, par exemple, les tri ou pentachlorophénols, paraméthacré-sol, orthophényphénol et leurs sels de sodium, les dérivés du benzothiazole (par exemple, le TCMTB), les 20 isothiazolones, les sels métalliques tels que les sels de zinc ou de cuivre.

Ces produits spécifiques présentent des inconvénients car ils sont généralement difficilement éliminables. Ainsi, si les peaux sont traitées avec de tels produits avant ou pendant les opérations de rivière, ceux-ci seront présents dans les déchets récupérés au cours de l'élaboration de la peau par exemple, l'écharnage. Ces déchets pollués ne peuvent être récupérés, notamment dans la fabrication du collagène.

25     Par ailleurs, ces produits spécifiques se retrouvent dans les eaux résiduaires de traitement des peaux provoquant une pollution non acceptable pour l'environnement. Ces produits peuvent également avoir un effet toxique pour les procédés de traitement des eaux résiduaires (traitement biologique) mis en oeuvre dans les stations d'épuration des eaux.

De plus, ces produits peuvent également être gênants dans l'élaboration des peaux après tannage, par 30 exemple.

L'invention a notamment pour objet de remédier à ces inconvénients en proposant un procédé de traitement des peaux pour les préserver des attaques fongiques ou bactériennes, susceptible d'être appliquée à tous les stades ou étapes du procédé d'élaboration d'une peau.

A cet effet, l'invention propose un procédé de traitement des peaux pour les préserver des attaques 35 fongiques et/ou bactériennes consistant à traiter celles-ci avec un bain de traitement comprenant au moins un sel de lanthane ou de cérium.

Par sels de lanthane ou de cérium, on entend tout sel soluble dans l'eau tel que les sels minéraux comme les nitrates, chlorures, sulfates, par exemple, les sels organiques ou les sels organosulfoniques ou gluconates.

40     Selon une caractéristique préférée de l'invention, les sels de lanthane ou cérium sont des sels organiques dérivant d'un acide carboxylique vinylique tel que, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

Les sels préférés de l'invention sont les acrylates et méthacrylates de lanthane.

Les peaux sont traitées avec une quantité de lanthane ou cérium exprimé en oxyde comprise entre 0,02 45 et 1,25 %, de préférence entre 0,04 % et 1,25 %.

Ces pourcentages représentent la masse de composé par exemple de lanthane (exprimée en oxyde) ajoutée pour traiter 100 kg de peau en tripe. Par peau en tripe on entend une peau épilée et débarrassée des graisses et épiderme.

Les pourcentages donnés dans le texte ci-dessous expriment toujours la quantité de produit ajoutée 50 pour traiter 100 kg de peau en tripe, sauf indication contraire.

Avantageusement quand le sel est un sel d'acide carboxylique vinylique, de l'acide carboxylique vinylique libre est ajoutée à la solution de traitement.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la quantité d'anion vinylique ou d'acide vinylique exprimée en acide vinylique libre est avantageusement comprise entre 0,5 % et 5 % de peau en tripe, de préférence entre 1 % et 3 %.

Ce bain de traitement peut être utilisé seul ou en combinaison avec un bain de traitement de la peau, tel que par exemple les bains de picklage, tannage, ou de pré-tannage comme les bains BSH ou BSS, décrits par exemple dans le brevet français n° 2 610 643 du Centre Technique Cuir Chaussure et Maroquinerie.

5 Ce bain de traitement antifongique et antibactérien convient notamment pour traiter les peaux tannées afin de les préserver contre les moisissures endommageant l'aspect de celles-ci.

Ainsi le bain de traitement conforme à l'invention préserve les peaux contre l'attaque des champignons tels que par exemple l'aspergillus niger, le penicillium funiculosum, le rhizopus nigricans, le trichoderma viride ou les bactéries bacillus subtilis, escherichia coli.

10 Un autre avantage du procédé de l'invention réside dans le fait que l'agent de traitement ne se fixe pas de façon irréversible sur la fibre de la peau et donc peut être éliminé aisément par lavage.

Ainsi, les traitements ultérieurs de celle-ci ne seront pas altérés.

De plus, le lanthane ou le cérium ne sont pas nocifs et donc peuvent être rejetés dans les eaux résiduaires.

15 Par ailleurs, les monomères vinyliques (acryliques ou méthacryliques) résiduels sont facilement polymérisables, cette polymérisation inhibant l'effet gênant de ces monomères.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre par tout moyen connu et par exemple par l'imprégnation par un bain de traitement par passage dans un foulon.

20 L'invention a également pour objet des peaux traitées selon le procédé de l'invention et comprenant du lanthane et/ou du cérium.

Selon une autre caractéristique, les peaux traitées comprennent de 0,02 % à 1,2 % de lanthane ou cérium exprimé par rapport au poids de matière sèche, c'est-à-dire après un séchage en étuve ventilée pendant 6 heures à 105 °C et une dessication à cette température à poids constant.

25 Les peaux traitées comprennent également des motifs vyniliques soit sous forme monomère, soit sous forme polymérisée.

D'autres détails, avantages et but de la présente invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

- Une première série d'essais a été réalisée sur une peau de bovin complètement déchaudée.

30 Cette peau a été découpée en tranches d'un poids de 2000 grammes. Chaque tranche a été traitée par une solution acide de picklage dont la composition sera donnée ci-dessous :

- échantillon 1 essai témoin

bain de picklage : 100 % d'eau ; 10 % de NaCl ; 1,5 % d'acide sulfurique ; pH = 2,8.

Le traitement a duré 3 heures.

Ces pourcentages expriment la masse de composé ajouté pour 100 kg de peau en tripe.

35 Il en est de même pour les exemples suivants.

- échantillon 2

bain de picklage : 100 % d'eau ; 10 % NaCl ; 1,5 % d'acide sulfurique ; 1,96 % de nitrate de lanthane (0,725 % en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; pH = 4,0.

Le traitement a duré 3 heures.

40 - échantillon 3

Une solution d'acrylate de lanthane et d'acide acrylique contenant 172,8 g/l en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 476,3 g/l en acide acrylique est additionnée dans un bain de picklage contenant 100 % d'eau et 10 % de sel pour obtenir une concentration en acide acrylique égale à 2 % et en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égale à 0,725 %.

La peau est traitée pendant 3 heures à un pH = 5,8.

45 Ces échantillons sont stockés dans une enceinte à 18-20 °C avec une humidité relative de 85 %.

Dans ces conditions de stockage, des taches de moisissure apparaissent sur l'échantillon 1 témoin après 18 jours de stockage tandis que les échantillons 2 et 3 ne présentent aucune évolution.

- Une deuxième série d'essais a été réalisée sur une peau de bovin picklée avec un bain de picklage comprenant 100 % d'eau, 5 % de NaCl, 1,5 % d'acide sulfurique.

50 La peau a été divisée en bandes qui ont été ensuite traitées par des bains de stabilisation pour obtenir des peaux B.S.H.

Ce traitement de stabilisation consiste à ajouter à la solution de picklage après neutralisation 2 % (poids en tripe) de polychlorosulfate d'aluminium (soit 0,16 % exprimée en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous forme d'une solution aqueuse présentant une basicité de 55 %, un taux de désulfatation de 82 % et une teneur en 55 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 8,3 % obtenu selon le procédé décrit dans la demande de brevet européen n° 218487.

Au cours de ce traitement, un agent de traitement antifongique et/ou antisепtique a été ajouté au bain de stabilisation, avec neutralisation du bain pour obtenir un pH égal à environ 4.

5 - bande n° 1

Sans agent de traitement antifongique et/ou antiseptique.

6

- bande n° 2

7

Une solution contenant de l'acrylate de lanthane et de l'acide acrylique (172,8 g exprimé en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 476,3 g en acide acrylique), de manière à avoir 0,4 % exprimé en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport au poids de tripe (poids de peau).

8

- bande n° 3

9

23,8 g d'acrylate de lanthane sont ajoutés au bain de stabilisation pour avoir une teneur de 0,04 % exprimé en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport au poids de tripe.

10

Un agent antiseptique classique commercialisé sous le nom commercial "Busan 30" est ajouté au bain de stabilisation pour avoir une concentration de 0,07 % par rapport au poids de tripe.

Ces différentes bandes sont stockées en chambre humide à une température de 18-20 °C avec 85 % d'humidité.

11

Ainsi au bout de 11 semaines de stockage, seule la bande témoin n° 1 est envahie par les moisissures tant au niveau du cuir pleine épaisseur que de la fleur refendue.

Par ailleurs, une partie de ces bandes a été soumise à un traitement de tannage au chrome ou un tannage végétal.

12

Ces essais de tannages ont montré que le traitement des peaux avec un bain selon l'invention n'influe pas sur les conditions de tannage et les propriétés des peaux tannées obtenues.

Un dosage du lanthane sur les peaux BSH a montré que la teneur en lanthane par rapport à la matière sèche est de 0,07 % pour la bande 3 et de 0,46 % pour la bande 2.

13

Des essais de contamination de peaux par des moisissures ont été réalisés en boîte de PETRI, sur de petits échantillons de cuirensemencés avec des cellules microbiennes, à raison de  $1 \times 10^5$  cellules par cm<sup>2</sup> de cuir.

L'échantillon ainsiensemencé est disposé dans un milieu gélosé coulé en boîte de PETRI et lui-mêmeensemencé avec la suspension de moisissures microbiennes correspondantes.

L'ensemble est mis à incuber à 30 °C en étuve thermostatée.

Le développement des moisissures sur le cuir et le milieu gélosé est observé.

14

Dans une première série de tests, un cuir tanné avec des sels chromés, et appelé communément cuir "wet-blue" est imprégné avec une solution contenant un composé antibactérien soit conforme à l'invention, soit à titre de comparaison avec un composé connu et couramment employé, à savoir un dérivé du benzothiazole commercialisé sous le nom "BUSAN".

La teneur en lanthane, exprimé en oxyde de lanthane, ou la teneur en busan est de 0,4 %

15

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-joint :

50

55

	COMPOSITION ANTIBACTERIENNE	% ENVAHISSEMENT DE L'ECHANTILLON APRES				
		3 JOURS	6 JOURS	12 JOURS	16 JOURS	27 JOURS
5	—	50 % 10 %	100 % 60 %	100 % 80 %	100 % 80 %	100 % 80 %
	XYLENE SULFONATE DE LANTHANE					
	GLUCONATE DE LANTHANE	5 %	60 %	80 %	80 %	80 %
	SULFATE DE LANTHANE	5 %	80 %	80 %	100 %	100 %
10	ACRYLATE DE LANTHANE	0 %	5 %	40 %	40 %	60 %
	ACRYLATE DE LANTHANE + ACIDE ACRYLIQUE	0 %	5 %	5 %	5 %	15 %
	BUSAN	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %

15 Une autre série de tests a été réalisée selon le même protocole mais en utilisant des peaux prêtannées avec une solution d'aluminium appelée peau BSH.

Ainsi, on a observé que la peau imprégnée par 0,4 % de lanthane (exprimé en  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) avec de l'acrylate de lanthane est envahie à 75 % après 6 jours, et que celle imprégnée avec une solution d'acrylate de lanthane dans l'acide acrylique est envahie à 50 % après 10 jours et 75 % après 24 jours, 20 tandis qu'une peau ne comprenant pas d'agents anti-bactériens est envahie à 100 % après 3 jours.

Ces tests ont également été réalisés avec des peaux ayant subi un tannage végétal. Ils ont montré que le mélange acrylate de lanthane et acide acrylique permet de retarder l'envahissement par les moisissures de quelques jours (6 jours environ), dans les conditions des tests, alors que ces peaux non traitées sont envahies très rapidement (1 jour).

25

### Revendications

- 30 1/ Procédé de traitement antifongique et antibactérien de peaux caractérisé en ce qu'il consiste à les traiter avec un bain de traitement comprenant au moins un sel de lanthane ou de cérium.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de lanthane ou de cérium est un sel soluble ou dispersable dans l'eau choisi dans le groupe comprenant les nitrates, halogénures, sulfates, sels organiques.
- 35 3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les sels organiques de lanthane ou de cérium sont des sels d'acide carboxylique vinylique ou organosulfoniques, gluconates.
- 4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les sels d'acide carboxylique vinylique sont des sels d'acide acrylique, acide méthacrylique.
- 5/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le bain de traitement contient un acide carboxylique vinylique libre.
- 40 6/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la masse de lanthane ou de cérium exprimée en oxyde ajoutée pour le traitement des peaux est comprise entre 0,02 % et 1,25 % de peau en tripe, de préférence entre 0,04 % et 1,25 %.
- 7/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la masse d'anion carboxylate vinylique et/ou d'acide carboxylique vinylique exprimée en acide carboxylique vinylique libre ajoutée pour le 45 traitement des peaux est comprise entre 0,5 et 5 % de peau en tripe, de préférence entre 1 % et 3 % de peau en tripe.
- 8/ Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bain de traitement antifongique et antibactérien est utilisé en association avec un des bains de traitement des peaux.
- 9/ Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il consiste à traiter des peaux 50 tannées ou prêtannées.
- 10/ Peaux caractérisées en ce qu'elles contiennent du lanthane ou du cérium.
- 11/ Peaux selon la revendication 10 caractérisées en ce qu'elles contiennent des groupements vinyliques sous forme monomère ou polymérisée.
- 12/ Peaux selon la revendication 10 ou 11 caractérisées en ce que la teneur en lanthane ou cérium exprimée en oxyde est comprise entre 0,04 % et 1,2 % par rapport à la matière sèche.



RAPPORT DE RECHERCHE  
EUROPEENNE

EP 90 40 2108

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)		
A	EP-A-0 037 224 (THE PROCTER & GAMBLE) • Revendications 1,3; page 12, lignes 18-25 • -----	1.2	C 14 C 1.02 C 14 C 1.08		
A	US-A-4 743 473 (P.S. GRADEF)F • Revendications 1-5 • -----				
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)		
			C 14 C		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications					
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
La Haye	16 novembre 90	GIRARD Y.A.			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D : cité dans la demande				
A : arrière-plan technologique	L : cité pour d'autres raisons				
O : divulgation non écrite	.....				
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant				
T : théorie ou principe à la base de l'invention					